物理真空去合金法制备微米级多孔不锈钢

李 俊[1,2] 刘文朋[1,3] 任伊宾[1] 沈明钢[3] 杨 柯[1]

1 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

2 中国科学技术大学材料科学与工程学院 合肥 230026

3 辽宁科技大学材料与冶金学院 鞍山 114051

摘 要 采用真空感应炉制备 316L-50Mn 初始合金，然后通过真空环境下 Mn 升华去合金制备多孔不锈钢，应用 SEM、EDS 和 XRD 等对物理真空去合金工艺方法制备的多孔不锈钢进行分析，并研究去合金过程中温度以及时间对孔的形成、发展以及孔的形貌的影响。结果表明，物理真空去合金工艺可以制备多孔不锈钢，其孔隙率为 30%~60%，孔径为 0.5~3 μm，多孔层深度达到 15~55 μm。真空热处理温度和时间是物理真空去合金制备方法的 2 个关键因素，处理温度主要通过影响 Mn 元素挥发和体扩散速率进而影响孔的形貌，而处理时间对多孔层的深度起到主要作用。

关键词 多孔不锈钢，物理真空去合金，微米孔，Kirkendall 效应，扩散速率

中图分类号 TG156.95 文章编号 0412-1961(2017)×-××-×

Preparation of Micro Porous Stainless Steel by Physical Vacuum Dealloying

LI Jun[1,2)], LIU Wenpeng[1,3)], REN Yibin[1)], SHEN Minggang[3)], YANG Ke[1)]

1) Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

2) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

3) School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China

Correspondent: REN Yibin, associate professor, Tel: (024)23971676, E-mail: ybren@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.31370976) and National Basic Research Program of China (No.2012CB619101)

Manuscript received 2016-06-27, in revised form 2017-02-02

资助项目 国家自然科学基金项目 No.31370976 和国家重点基础研究发展计划项目 No.2012CB619101

收稿日期 2016-06-27 **定稿日期**：2017-02-02

作者简介 李 俊，男，1991 年生，博士生

通讯作者 任伊宾，ybren@imr.ac.cn，主要从事多孔合金制备与性能的研究和医用金属材料的开发及使用

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00260

ABSTRACT More and more attentions have been paid to porous stainless steel, as its' excellent performance in the physical, chemical and mechanical properties, in the field of solid oxide fuel cell, medical drug for implantable devices and so on. In this work, a new method called physical vacuum dealloying has been applied to produce porous stainless steel. Firstly, 316L-50Mn initial alloy was successfully melted by vacuum induction furnace, then the porous stainless steel was developed by 316L-50Mn after a heat treatment in vacuum environment in this experiment. SEM, EDS and XRD were used to analyze the porous stainless steel made by physical vacuum dealloying method. Meanwhile, the effects of temperature and time on the formation, development and morphology of pores during the dealloying process were also studied. The results show that it was effective to produce porous stainless steel by physical vacuum dealloying method. The porosity of micro pores in porous stainless steel is 30%~60%, with 0.5~3μm pore size, and the 15~55μm thickness. The temperature mainly affects the hole formation and development by influencing the evaporation and bulk diffusion rate of Mn element, and time plays a major role in the thickness of the porous layer in the process of preparing porous stainless steel.

KEY WORDS porous stainless steel, physical vacuum dealloying, micro pore, Kirkendall effect, diffusion rate

多孔不锈钢材料因为其优异的理化性能和力学性能，如耐高温、耐高压、耐腐蚀、耐热震、可焊接、高导电导热系数等，使其在医用载药植入器件、不锈钢智能材料、固体氧化物燃料电池、超级电容、过滤器、冷热交换器等领域得到越来越多的关注和研究[1~6]。

多孔不锈钢的制备方法通常采用不锈钢粉末和造孔剂混合，然后通过浸泡、加热、激光烧结等方法去除造孔剂后形成多孔不锈钢材料。高海燕等[7]用 Fe、Al 粉末利用 Kirkendall 效应造孔、反应造孔以及粉末颗粒间隙孔的演变的综合造孔原理成功制备出 FeAl 金属间化合物多孔材料；Bakan[8]利用尿素在水中的可溶性，用 316 不锈钢粉末和尿素制备孔隙率高达 70%的微米孔不锈钢；迟煜頔等[9]采用增塑挤压法制备了多孔不锈钢过滤管材，提高了管材的强度；沈以赴等[10]对 316 不锈钢粉末和造孔剂(组分包括硼酸和氟硼酸钾)采用激光烧结的方法成功制备出藕状的 316 多孔不锈钢材料，并研究了扫描速率对微孔的孔隙特征和孔隙率的影响；Wada 和 Kato[11]分别利用初始合金 Fe-Ni 合金、Cr-Ni 合金以及$(FeCr)_{30}Ni_{70}$中 Ni 在 Mg 熔体中的选择性溶解成功制备出具有三维连续性的孔结构的多孔 Fe、Cr 和铁素体不锈钢，并指出在 Mg 熔体和溶液中孔的形成机理都是利用造孔元素在特定环境中的选择性溶解；Tsuchiya 等[12]用 316 不锈钢在有机溶液里进行电化学处理制备微米孔，并研究了溶质和电压对孔的影响；王玉江等[13]以 0.3 mol/L 草酸为电解液，利用磁控溅射镀铝与阳极氧化相结合的方法在医用 316L 不锈钢表面制备了亚微米至微米尺度的载药微孔。

物理真空去合金工艺[14]是在均匀的合金中或固溶体中利用一种或几种元素在同一温度下蒸汽压和元素的扩散速率的不同，在持续真空环境中，蒸汽压较高的元素从表面以及内部不断被升华或除掉，最终形

成孔洞。Sun 等[15,16]利用物理真空去合金方法除去 $Cu_{30}Zn_{70}$ 合金中的 Zn 制备了微米级的多孔 Cu 箔和 Cu 粉末。物理真空去合金工艺有效地解决了电化学和化学去合金中贵贱元素的电位阈值和元素种类的限制，可以制备出含有多种元素，孔隙率可调节的多孔材料，其工艺简单，适合规模化生产。本工作制备了固溶体 316L-50Mn 不锈钢初始合金，通过持续真空热处理，利用 Mn 在 γ-Fe 基体中的扩散速率大于 Fe 以及 Mn 较高的饱和蒸汽压双重条件，制备出了微米级的三维孔洞的多孔不锈钢材料。

1　实验方法

本研究中的实验材料 316L-50Mn 不锈钢采用工业 316L 不锈钢和电解 Mn 按质量比 1∶1 在真空感应炉熔炼后浇铸成型，其化学成分(质量分数，%)为：Cr 8.89，Mn 49.20，Ni 7.92，Mo 1.05，C 0.05，Fe 余量。用电火花线切割机切取 10 mm × 10 mm × 1 mm 样品薄片，样品用 SiC 砂纸逐级打磨至 1000 号，用酒精超声清洗后用吹风机吹干后，分析天平称重备用。

多孔不锈钢的物理去合金制备过程在真空管式炉里(持续抽真空，真空度<10 Pa)进行，如图 1 所示。物理真空去合金工艺为 800 ℃、2 h；850 ℃、2 h；900 ℃、2 h；850 ℃、4 h 和 850 ℃、8 h，分析天平称量后，用清洗溶液(分析纯：5 mL HNO_3+1.5 g NaF+1.5 g NaCl+100 mL H_2O+0.1 g 乌洛托品)清洗 20 s 除去表面少量氧化物和沉积 Mn 层。利用 Sigma HD 01-78 和 Nova NanoSEM 450 场发射扫描电镜(SEM)对物理真空去合金后的样品进行表面以及横截面的形貌观察；利用 SEM 附带的能谱分析仪(EDS)分析物理真空去合金前后样品成分变化；并利用 D/Max-2400 X 射线衍射仪(XRD，Cu 靶)分析 316L 不锈钢和物理真空去合金前后样品的相组成变化。样品的平均孔径采用定量金相截线法[17]测得，孔隙率 θ 采用质量-体积直接计算法求出，计算公式如下：

$$\theta=\left(1-\frac{M}{V\rho_S}\right)\times100\% \tag{1}$$

式中，M 为试样质量，V 为试样体积，ρ_s 为多孔试样对应致密固体材质的密度。

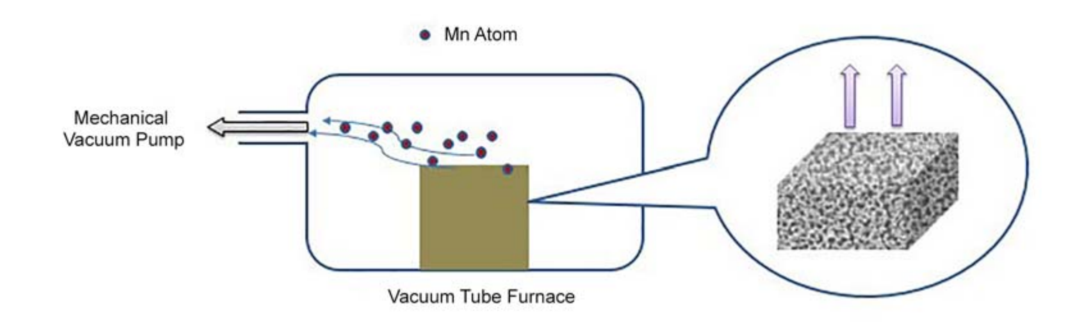


图 1　物理真空去合金系统

Fig.1 Equipment of physical vacuum dealloying

2　实验结果与讨论

图 2 为 316L 不锈钢和 850 ℃、8 h 物理真空去合金前后 316L-50Mn 不锈钢的 XRD 谱。与 316L 不锈钢的 XRD 谱对比，316L-50Mn 初始合金由于大量 Mn 固溶到 316L 不锈钢中，其相应的峰位角度产生较大的偏移，但并没有产生新相(峰位)，说明 316L-50Mn 基体仍为奥氏体。真空热处理后 316L-50Mn 不锈钢各个峰位角度均逐渐移向 316L 不锈钢的峰位角度，说明经过物理真空去合金后，316L-50Mn 不锈钢中 Mn 含量逐渐减少。XRD 谱中不锈钢的峰位角度的变化也进一步表明 Mn 是物理真空去合金制备多孔不锈钢的关键元素。

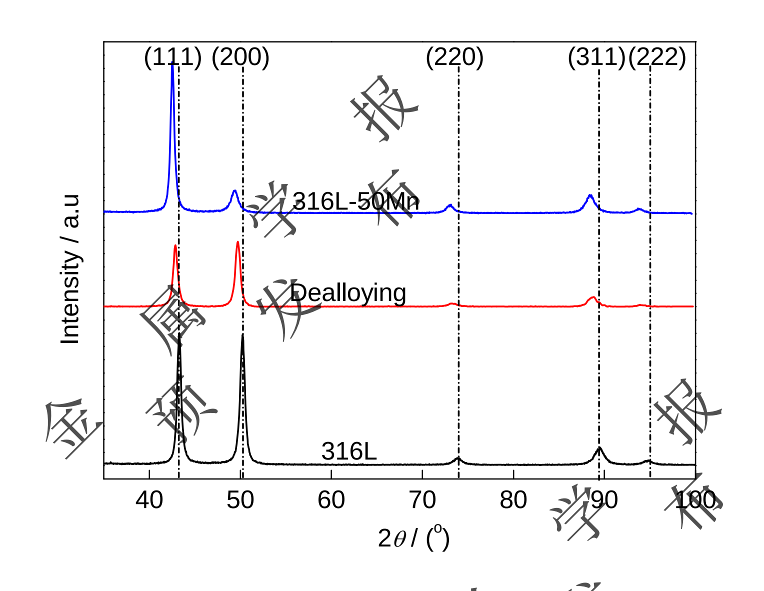


图 2 316L 不锈钢和 850 ℃, 8 h 物理真空去合金前后的 316L-50Mn 不锈钢的 XRD 谱

Fig.2 XRD spectra of 316L stainless steel and 316L-50Mn stainless steel before and after 850 ℃, 8 h physical vacuum dealloying

图 3 为 316L-50Mn 不锈钢分别在 800、850 和 900 ℃物理真空去合金 2 h 后显微形貌的 SEM 像。可以看出，物理真空去合金化能够形成三维孔洞。在 800 ℃真空热处理后样品表面有明显未形成孔洞的区域，如图 3a 和 d 中方框区域所示，且有部分刚形成的深度较浅的孔洞；经 850 和 900 ℃真空热处理的样品基本不存在未形成孔洞的区域，且孔深比 800 ℃处理后样品变大。从图 3a~c 可见，随着真空热处理温度的升高，样品表面孔隙率明显升高，孔分布也更为均匀，800 ℃热处理后孔隙率可以达到 30%，900 ℃时孔隙率更高达 60%。从图 3d~f 可以看出，随着物理真空去合金温度的升高，样品表面孔径以及大孔所占比例逐步增大，800 ℃热处理后样品表面的孔径为 1 μm 微孔，孔带宽度为 0.5 μm；850 ℃热处理后样品表面为孔径 1 μm 的微孔，存在部分 2~3 μm 宽度的孔带；900 ℃热处理后样品表面孔径为 1~2 μm，比 800 和 850 ℃处理后样品表面的孔带和孔径分别更均匀。图 3d 样品表面上可观察到裂痕，这是因为在清洗液中孔壁上残留的 Mn 被溶解掉，铁的表面扩散系数在 25 ℃时远达不到 10^{-18} m^2/s，使样品表面产生晶格畸变，

物理收缩过程中由应力导致的裂纹[18,19]。

马文婧等[20]指出，Kirkendall 孔洞的生长过程由 4 个阶段组成：原子错配区、原子错配区迅速成长为空洞、空洞的长大及随后的空洞合并生长。温度对对 Kirkendall 孔洞成孔有双重作用，较高的温度显然会促进扩散，但同时较高温度也会促进空洞的长大及随后的空洞合并生长。对比图 3e 和 f，900 ℃真空热处理后的样品表面孔径有变大趋势，Kirkendall 孔洞会拟合成大直径的孔洞，而 850 ℃真空热处理后的样品表面孔径基本为 1 μm，与 800 ℃处理相似，孔洞合并很少发生，因而本实验选择 850 ℃作为真空热处理的温度，并在此温度上进行不同时长的物理真空去合金。

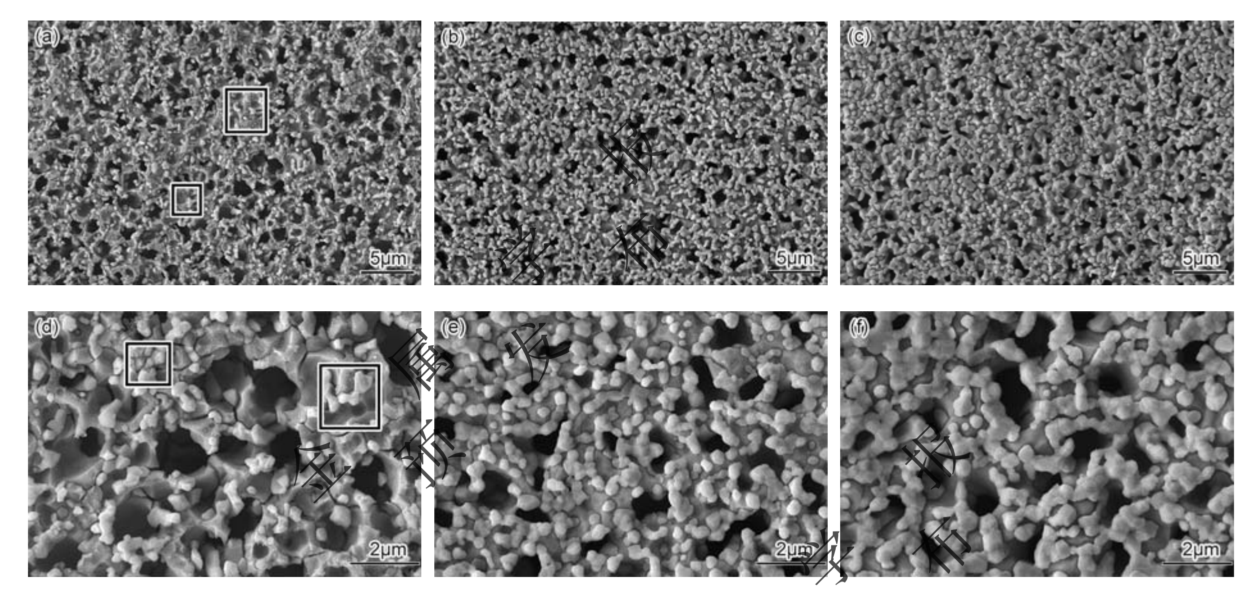
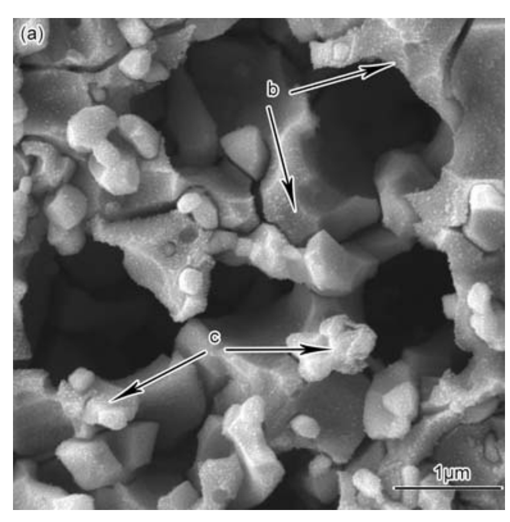


图 3 316L-50Mn 不锈钢在不同温度下物理真空去合金 2 h 后显微形貌的 SEM 像

Fig.3 Low (a~c) and high (d~f) magnified SEM images of 316L-50Mn stainless steel after physical vacuum dealloying at 800 ℃ (a, d), 850 ℃(b, e), 900 ℃ (c, f) for 2h

图 4 为 316L-50Mn 不锈钢经过 850 ℃、2 h 真空热处理后孔壁和表面白色颗粒的 SEM 像和 EDS 分析。与初始合金元素含量相比，图 4a 中孔壁 b 的 Mn 含量大量减少(图 4b)，表明物理真空去合金工艺可以有效地去除造孔元素 Mn，而较完整保留了基体元素 Fe，与图 2 中 XRD 谱结果一致；进一步说明 Mn 在物理真空去合金中的重要作用。图 4a 中样品表面白色颗粒 c 的 Cr 含量超过 50%，远高于基体中 Cr 含量(图 4c)，表明白色颗粒主要为富 Cr 化合物，其形成的主要原因是内部扩散至表面的 Cr 无法挥发而在表面聚集，进而形成富 Cr 化合物。



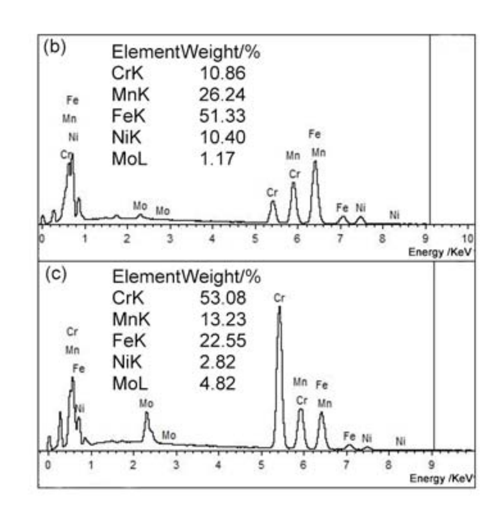


图 4 800 ℃、2 h 物理真空去合金后 316L-50Mn 不锈钢孔壁和表面白色颗粒的 SEM 像和 EDS 分析

Fig.4 SEM image (a) and EDS analysis of pore walls b and white particles c of surface on 316L-50Mn stainless steel after 800 ℃, 2 h physical vacuum dealloying

图 5 为 316L-50Mn 不锈钢在 850 ℃下物理真空去合金 2、4 和 8 h 的表面和横截面显微形貌的 SEM 像。从图 5a~c 可以看出，真空热处理时间对样品表面孔隙率和孔径的影响并不明显；随着热处理时间延长，样品表面富 Cr 化合物逐渐增多且致密，在图 5c 中甚至覆盖部分孔洞。从图 5d~f 可以看出，随着真空热处理时间的延长，孔深逐渐变大，多孔层逐渐变厚；热处理 2 h 样品的多孔层厚 15~25 μm，最厚处约为 27 μm；热处理 4 h 样品的多孔层厚 25~40 μm，最厚处约为 43 μm；热处理 8 h 样品的多孔层厚 40~55 μm，最厚处达到 60 μm。在 850 ℃下，不同处理时间的样品，其多孔层厚之比基本与处理时间比值的平方根成正比，满足 Fick 第二定律。物理真空去合金制备多孔不锈钢的原理为 Mn 的升华以及 Mn 在不锈钢中的不平衡扩散，类似于黄铜合金中的 Kirkendall 效应；该效应已经成功应用于多孔铜箔的制备[15]。由于 Mn 的扩散受时间控制，根据 Fick 第二定律，物理真空去合金制备多孔不锈钢多孔层的厚度也随时间的延长而增加。

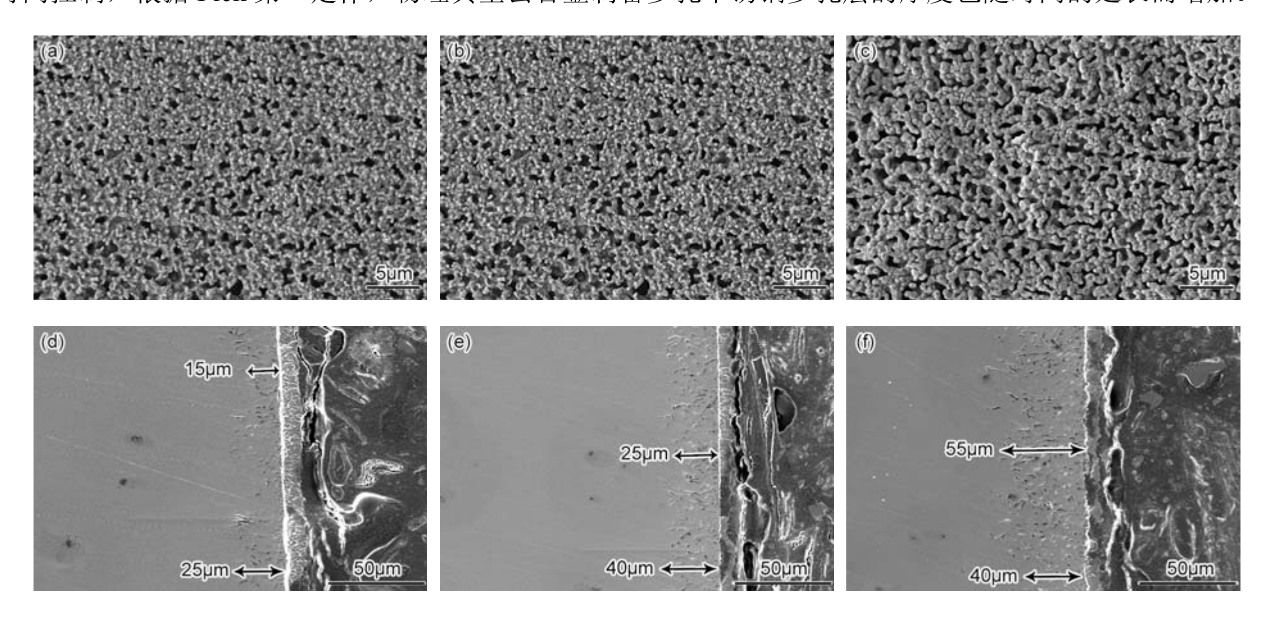


图 5 316L-50Mn 不锈钢在 850 ℃物理真空去合金不同时间后表面和横截面显微形貌的 SEM 像

Fig.5 Surface (a~c) and cross section (d~f) SEM images of 316L-50Mn stainless steel after physical vacuum dealloying at 850 ℃ for 2 h (a, d) , 4 h (b, e) , 8 h (c, f)

表 1 为 316L-50Mn 不锈钢经过不同物理真空去合金工艺后的失重率。在 800、850 和 900 ℃进行真空热处理 2 h 后发现，随着热处理温度的升高，失重率逐步变大，更多造孔元素 Mn 从 316L-50Mn 不锈钢中脱离出来，与处理温度越高，Mn 的饱和蒸汽压 $p*$ (列于表 2[21]中)越高相对应。在 850 ℃热处理后失重率增加最明显，900 ℃热处理后失重率增加的不明显，图 3 中样品表面的孔隙率随着真空热处理温度的变化也表现出一致的规律。在 850 ℃真空热处理 2、4 和 8 h 后发现，随着时间的延长，失重率增加明显，失重率分别达到 4.4%、8.9%和 12.8%，与图 5d~f 横截面多孔层的深度随温度变化规律一致，基本符合 Fick 第二定律描述的扩散深度与时间的规律。

表 1 不同物理真空去合金工艺后的 316L-50Mn 不锈钢的失重率

Table 1 The weight loss rate of 316L-50Mn stainless steel after different process of physical vacuum dealloying

Temperature ℃	Time h	Weight loss rate %
800	2	1.6
850	2	4.4
900	2	5.2
850	4	8.9
850	8	12.8

表 2 不同温度下 316L-50Mn 合金中 Cr、Fe 和 Mn 元素的饱和蒸汽压和扩散系数[21]

Table 2 Saturated vapor pressure and diffusion of Cr, Fe and Mn in 316L-50Mn stainless steel at different temperatures[21]

Element	Temperature ℃	p^* Pa	Temp.range K	D $m^2 \cdot s^{-1}$
Cr	800	2.14×10^{-7}	298~m.p.	4.45×10^{-18}
	850	1.45×10^{-6}		1.86×10^{-17}
	900	8.38×10^{-6}		6.90×10^{-17}
Fe	800	7.63×10^{-8}	900~1812	1.59×10^{-18}
	850	5.19×10^{-7}		6.54×10^{-18}
	900	2.98×10^{-6}		2.39×10^{-17}
Mn	800	3.37×10^{-2}	993~1373	2.91×10^{-18}
	850	1.24×10^{-1}		1.07×10^{-17}
	900	4.07×10^{-1}		3.50×10^{-17}

Note: p^*—saturated vapor pressure, D—diffusion coefficient, m.p.—melting point

物理真空去合金工艺主要是利用 Kirkendall 效应来制备 316L-50Mn 多孔不锈钢，孔洞形成原理如图 6 所示。Kirkendall 效应[7,19,22]是因不同元素间本征扩散系数的差异而导致物质原子与空位进行交换，空位不断聚集生成孔隙的现象。在 316L-50Mn 不锈钢进行真空热处理时，Fe 与 Mn 本征扩散系数的差异使得造孔元素 Mn 扩散的远比基体元素 Fe 快，加上真空条件促进脱 Mn 过程进行，因此在 316L-50Mn 不锈钢中空位不断聚集生成孔洞。随时间的延长，内部的 Mn 元素不断地扩散、挥发，样品内部也形成孔洞，与图 5 中横截面形貌一致。石倩颖等[23]指出，在固溶处理 Ni 基高温合金过程中，同样会出现合金中 Al 元素向材料表面扩散出现贫 Al 层，进而由于 Kirkendall 效应出现微孔。

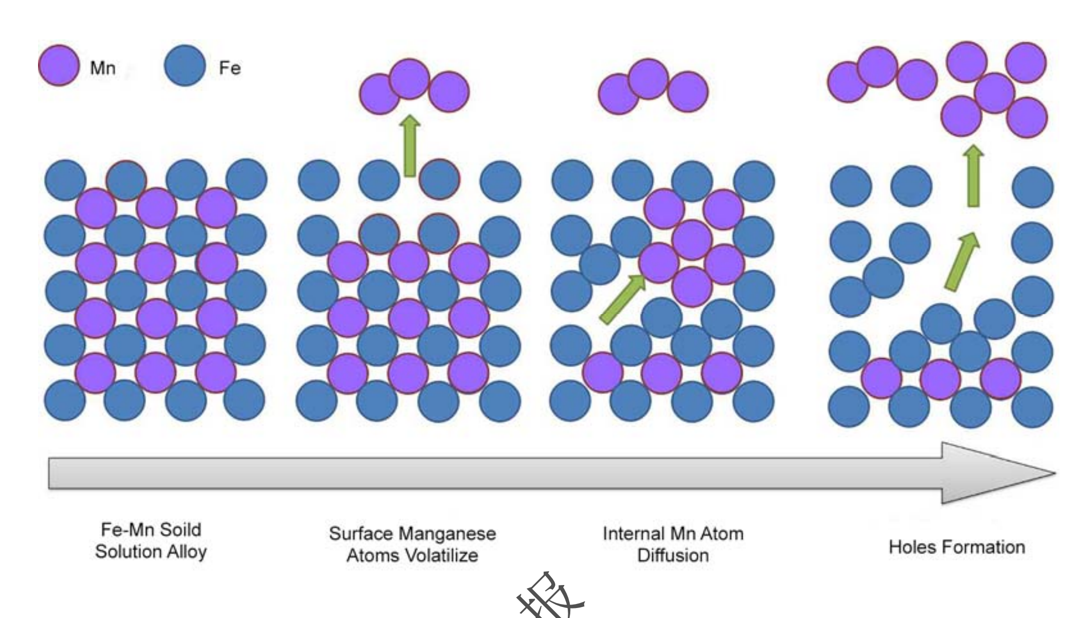


图 6 316L-50Mn 不锈钢物理真空去合金工艺中成孔过程

Fig.6 Mechanism of pore forming in 316L-50Mn stainless steel in the process of physical vacuum dealloying

在物理真空去合金制备微米多孔不锈钢工艺中，Mn 的蒸汽压及其在基体中的扩散速率是 2 个重要的影响因素，根据 Clausius-Clapeyron 方程可知，金属元素的蒸汽压与温度的关系[24]：

$$\frac{\mathrm{d}\ln\{p^*\}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}^*}{RT^2} \tag{2}$$

式中，p^*为饱和蒸汽压(Pa)；$\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}^*$ 为金属标准摩尔蒸发焓(J/mol)；T 为热力学温度(K)；R 为理想气体状态常数。

将 $\Delta_{vap}H_m^* = L_0 + aT + bT^2 + ...$ 带入式(2)得到：

$$\log p = AT^{-1} + B + C\log T + 10^{-3}ET \tag{3}$$

式中，p 为蒸汽压(mmHg)；A、B、C 和 E 为常数，可在金属手册[25]里可查。

金属的扩散速率主要取决于扩散系数，根据 Arrhenius 方程可知，金属元素在合金中的扩散系数与温度的关系[26]：

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \tag{4}$$

式中，D 为扩散系数；D_0 为频率因子；Q 为扩散激活能(J/mol)

根据式(3)和(4)经过计算，得到 316L-50Mn 不锈钢合金中 Cr、Fe 和 Mn 3 种元素在 800、850 和 900 ℃的饱和蒸汽压和扩散系数，结果如表 2 所示。可以看出，相同温度下 Mn 的蒸汽压最高，其次是 Cr，最低是 Fe；相同温度下 Cr 的扩散系数最大，其次是 Mn，最小是 Fe。

真空热处理制备多孔不锈钢过程中，Mn 起到最重要作用，正如表 2 所示 Mn 的 p^*最高，而且在 747 ℃，

且真空度达到 10^{-4} Pa 时，Mn 的蒸汽压就可以达到 133.3 Pa[27]，所以当真空处理温度大于 747 ℃时，Mn 可以不断地从样品表面挥发到真空系统中，从而使样品表面和内部的 Mn 形成浓度差，促进了样品内部的 Mn 的向样品表面扩散迁移，而持续高真空度又促进表面 Mn 的挥发。因此，在 316L-50Mn 不锈钢合金中的 Mn 就构成了一个挥发→扩散→再挥发的相互促进的过程。通过表 2 可知，相同温度下 p_{Mn}/p_{Fe}>106，D_{Mn}/D_{Fe}>1.5，Fe 要在真空度为 10^{-4} Pa 时蒸汽压到 133.3 Pa，温度必须达到 1227 ℃[27]，也就是说 316L-50Mn 不锈钢合金中的 Mn 挥发很快，Fe 挥发很慢，而且在 316L-50Mn 不锈钢合金内部 Mn 的扩散速率也大于 Fe，加上 Mn 浓度差的促进作用，使得样品表面和内部不断地有点阵缺陷产生，这些缺陷最终通过相互联合形成孔洞。

虽然 Arrhenius 方程中 D_0 和 Q 只与合金的成分和结构有关，但是随着物理真空去合金工艺温度的升高，使原子变得活跃起来，有更多原子的能量大于 Q，原子迁移得更容易；温度越高，316L-50Mn 不锈钢合金中 Fe 和 Mn 的迁移速率越大，加上 Mn 的蒸汽压也变大，使得 316L-50Mn 不锈钢表面的孔隙率越高，孔洞分布越均匀，孔洞深度变大，孔径也有变大的趋势，与图 3 中的结果一致。

在真空度为 10^{-4} Pa 时，Cr 蒸汽压若要达到 133.3 Pa，温度必须达到 1157 ℃[27]，但是在真空热处理时最高温度也仅为 900 ℃，因此不利于 Cr 从样品表面挥发，这就造成样品表面富 Cr 化合物的形成，而且随着温度的升高，Cr 的扩散系数增大，会有更多的 Cr 会聚集到样品表面上，使得富 Cr 化合物在数量和尺寸上也变大，正好符合图 3 和图 5 中富 Cr 化合物的变化趋势。

4　结论

(1)　物理真空去合金工艺利用 Mn 的高蒸汽压和 Fe-Mn 合金中的 Kirkendall 效应，成功制备了三维连通的多孔不锈钢，孔隙率达到 30%~60%，孔径为 0.5~3 μm。在物理真空去合金 2~8 h 后,多孔层厚度达到 20~70 μm。

(2)　温度和时间是物理真空去合金制备多孔不锈钢工艺的 2 个关键因素，温度主要通过影响 Mn 的挥发及其在 316L-50Mn 不锈钢合金中的体扩散速率进而影响孔的形貌，时间对多孔层的深度起到主要作用，温度和时间综合影响孔的整个形成过程。

(3)　采用物理真空去合金工艺制备多孔不锈钢的最优温度为 850 ℃。

参考文献

[1] Kato K, Yamamoto K, Ochiai S, et al. Cytocompatibility and mechanical properties of novel porous 316 L stainless steel [J]. Mater. Sci. Eng., 2013, C33: 2736

[2] Yu Z J, Chen Y Q, Yang X D. Effective adsorption of functional biological macromolecules on stainless steel surface with micro/nanoporous texture [J]. Acta Phys.-Chim. Sin., 2013, 29: 1595

[3] Molin S, Gazda M, Kusz B, et al. Evaluation of 316 L porous stainless steel for SOFC support [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2009, 29: 757

[4] Xu G R, Peng M Z, Tang A P, et al. Fabrication and capacitive characteristics of a porous stainless steel-supported MnO_2 thin film electrode [J]. Chin. J. Appl. Chem., 2011, 28: 815

(徐国荣，彭满芝，唐安平等. 多孔不锈钢基二氧化锰薄膜电极的制备及电容特性 [J]. 应用化学，2011，28: 815)

[5] Luiten-Olieman M W J, Winnubst L, Nijmeijer A, et al. Porous stainless steel hollow fiber membranes via dry-wet spinning [J]. J. Membr. Sci., 2011, 370: 124

[6] Li Z J, Jin Q L, Yang T W, et al. Fabrication of lotus-type porous Cu-Zn alloys with the Gasar continuous casting process [J] Acta. Metall. Sin., 2013, 49: 757

(李再久，金青林，杨天武等. Gasar 连铸工艺制备藕状多孔 Cu-Zn 合金 [J]. 金属学报, 2013, 49: 757)

[7] Gao H Y, Jia Y H, Shen P Z, et al. Preparation of porous FeAl material [J]. Chin. J. Mater. Res., 2008, 22: 485

(高海燕，贾跃辉，沈培智等. FeAl 金属间化合物多孔材料的制备 [J]. 材料研究学报, 2008, 22: 485)

[8] Bakan H I. A novel water leaching and sintering process for manufacturing highly porous stainless steel [J]. Scr. Mater., 2006, 55: 203

[9] Chi Y D, Tang H P, Wang Q B, et al. Preparation of stainless steel porous filter tube by powder extrusion molding and sintering [J]. Powder Metall. Technol., 2011, 29: 34

(迟煜頔，汤慧萍，汪强兵等. 增塑挤压法制备不锈钢多孔过滤管 [J]. 粉末冶金技术, 2011, 29: 34)

[10] Shen Y F, Wu P, Gu D D, et al. Micropore structures of lotus-type porous 316 Stainless steel prepared by laser sintering [J]. Acta Aeronaut. Astronaut. Sin., 2007, 28: 1236

(沈以赴，吴 鹏，顾冬冬等. 激光烧结制备藕状 316 不锈钢多孔材料的微孔结构特征 [J]. 航空学报，2007，28: 1236)

[11] Wada T, Kato H. Three-dimensional open-cell macroporous iron, chromium and ferritic stainless steel [J]. Scr. Mater., 2013, 68: 723

[12] Tsuchiya H, Suzumura T, Terada Y, et al. Formation of self-organized pores on type 316 stainless steel in organic solvents [J]. Electrochim. Acta, 2012, 82: 333

[13] Wang Y J, Ma X X, Tang G Z, et al. Forming micro-pores for drug loading on medical 316L stainless steel [J]. Bull.. Chin. Ceram. Soc., 2009, 28(spec. issue): 29

(王玉江，马欣新，唐光泽等. 医用 316L 不锈钢表面载药微孔制备技术 [J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(特刊): 29)

[14] Ren Y B, Tong M, Xiao K S, et al. Preparation method for novel porous iron-base alloy [P]. Chin Pat,

201410182792.9, 2014

(任伊宾, 佟 敏, 肖克沈等. 一种新型多孔铁基合金的制备方法 [P]. 中国专利, 201410182792.9, 2014)

[15] Sun Y X, Ren Y B, Yang K. New preparation method of micron porous copper through physical vacuum dealloying of Cu-Zn alloys [J]. Mater. Lett., 2016, 165: 1

[16] Sun Y X, Ren Y B. New preparation method of porous copper powder through vacuum dealloying [J]. Vacuum, 2015, 122: 215

[17] Ren H L. Technology of Metallographic Experiment [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992: 1

(任怀亮. 金相实验技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 1)

[18] Lu X, Sun Z, Li Z Q, et al. Study of Ni-Mn alloy dealloying [J]. J. Dalian Jiaotong Univ., 2012, 33(6): 81

(陆 兴, 孙 钊, 李志强等. Ni-Mn 合金的去合金化 [J]. 大连交通大学学报, 2012, 33(6): 81)

[19] Erlebacher J, Aziz M J, Karma A, et al. Evolution of nanoporosity in dealloying [J]. Nature, 2001, 410: 450

[20] Ma W J, Ke C B, Zhou M B, et al. Phase-field crystal simulation on evolution and growth kinetics of kirkendall voids in interface and intermetallic compound layer in Sn/Cu soldering system [J]. Acta. Metall. Sin., 2015, 51: 873

(马文婧, 柯常波, 周敏波等. Sn/Cu 互连体系界面和金属间化合物层 Kirkendall 空洞演化和生长动力学的晶体相场法模拟 [J]. 金属学报, 2015, 51: 873)

[21] Kubaschewski O, Evans E L, Alcock C B. Metallurgical Thermochemistry [M]. 4th Ed. London: Pergamon Press, 1958: 5

[22] Paul A, van Dal1 M J H, Kodentsov A A, et al. The Kirkendall effect in multiphase diffusion [J]. Acta Mater., 2004, 52: 623

[23] Shi Q Y, Li X H, Zheng Y R, et al. Formation of solidification and homogenisation micropores in two single crystal superalloys produced by HRS and LMC processes [J]. Acta. Metall. Sin., 2012, 48: 1237

(石倩颖, 李相辉, 郑运荣等. HRS 和 LMC 工艺制备的两种镍基单晶高温合金铸态及固溶微孔的形成 [J]. 金属学报, 2012, 48: 1237)

[24] Guo J J, Fu H Z. Alloy Melt and Its Treatment [M]. Beijing: Chinese Machine Press, 2005: 97

(郭景杰, 傅恒志. 合金熔体及其处理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2005: 97)

[25] Brandes E A, Brook G B. Smithells Metals Reference Book [M]. 7th Ed., Boston: Butterworth-Heinemann, 1998

[26] Yu Y N. Principles of Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 210

(余永宁. 金属学原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 210)

[27] Honig R E, Kramer D A. Vapor Pressure Data for the Solid and Liquid Elements [M]. New York: RCA Laboratories, David Sarnoff Research Center, 1969: 285

